

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-050342

(43)Date of publication of application : 20.02.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 08-203523

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 01.08.1996

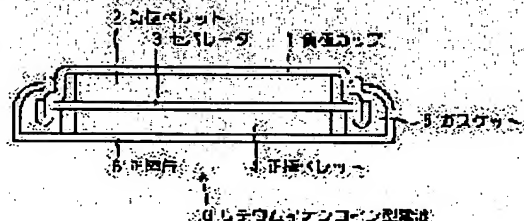
(72)Inventor : YAMAHIRA TAKAYUKI

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery with high capacity and low self-discharge rate.

SOLUTION: This battery is composed by containing 1,3,2-dioxaphosphoran-2-oxide dielectric or propane sultone or butane sultone in the range of a mixture rate of 5% or more and 50% or less in an electrolyte solvent. Here, a battery self-discharge rate can be reduced by adding the above substance to the electrolyte solvent of this battery. This battery is composed of a negative pole cap 1, a negative pole pellet and a polypropylene-based thin film separator 3, a positive pole pallet 4, a gasket 5 and a positive pole can 6. The positive pole pellet 4, the separator 3 and the negative pole pellet 2 are laminated in this order, electrolyte is injected and cauked, and a lithium ion coin type battery of 200mm in diameter and 2.5mm in thickness whose shape is the same as CR2025 type is prepared.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-50342

(43)公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平8-203523

(22)出願日

平成8年(1996) 8月1日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 山平 隆幸

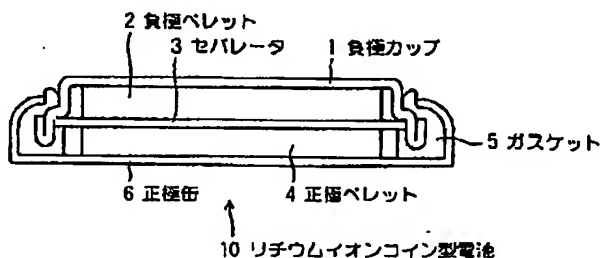
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1株式会社ソニー・エナジー・テック内

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量で、且つ自己放電率の低い非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解質二次電池において、電解液溶媒に1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイド誘導体、またはプロパンスルトン或いはブタンスルトンを混合比5%以上、50%以下の範囲で含有させて非水電解質二次電池を構成する。非水電解質二次電池の電解液溶媒に上述した物質を添加することにより、電池の自己放電率を低減することができる。電池構成は負極カップ1、負極ペレット2、ポリプロピレン製の薄膜のセパレータ3、正極ペレット4、ガスケット5、および正極缶6で構成される。正極ペレット4、セパレータ3、負極ペレット2からなる順で積層し、電解液を注入し、かしめて、CR2025型と同一形状の直径が20mm、厚みが2.5mmのリチウムイオンコイン型電池を作成した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解質二次電池において、電解液溶媒に1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイド誘導体を混合比5%以上、50%以下の範囲で含有させたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 非水電解質二次電池において、電解液溶媒にプロパンスルトンを混合比5%以上、50%以下の範囲で含有させたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 非水電解質二次電池において、電解液溶媒にブタンスルトンを混合比5%以上、50%以下の範囲で含有させたことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高容量で、且つ自己放電率の低い非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラ等のポータブル機器の普及に伴い、使い捨ての一次電池に替わって繰り返し使用可能な二次電池に対する需要が高まってきている。現在使用されている二次電池の殆どは、アルカリ電解液を用いたニッケルカドミウム電池である。しかし、この電池の電圧は約1.2Vであるため、電池のエネルギー密度を更に向上させることは困難であった。また、常温での自己放電率が1ヶ月で20%以上と高いものであった。

【0003】 そこで、電解液に非水溶媒を使用し、また、負極にリチウム等の軽金属を使用することにより電圧を3V以上に高めてエネルギー密度を高くし、更に自己放電率の低い非水電解質二次電池が検討されてきた。しかしながら、このような二次電池では、負極に用いる金属リチウム等が充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長して正極と接触し、この結果、電池内部において短絡が生じ寿命が短いという欠点を有し、実用化が困難であった。

【0004】 このため、リチウム等を他の金属と合金化し、この合金を負極に使用するようにした非水電解質二次電池が検討された。しかしこの場合も、合金が充放電を繰り返すことにより微細粒子となり、やはり寿命が短くなるという欠点があった。

【0005】 また、上述した欠点を改善するために、例えば特開昭62-90863号公報に開示されているように、コークス等の炭素質材料を負極活物質として使用する非水電解質二次電池が提案されている。この二次電池は負極における上述したような欠点がないためサイクル寿命特性に優れている。また、正極活物質として本発明者等が特開昭63-135099号公報で開示したように $Li_xMO_2$  (Mは1種類または1種類よりも多い遷移金属を表し、また、xは0.05以上1.10以下

である)を用いると、電池寿命が向上し、エネルギー密度の高い非水電解質二次電池を形成できることが示されている。

【0006】 ところが、上述した炭素質材料を負極活物質として用いた非水電解質二次電池は、金属リチウム等を負極活物質として用いた二次電池に比べて、サイクル寿命、安全性に優れているが、自己放電率においては劣るという問題点があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の課題は、炭素質材料を負極活物質に用いた、サイクル寿命と安全性に優れている非水電解質二次電池の自己放電率を改善し、高容量で、且つ容量劣化の少ない非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、非水電解質二次電池において、電解液溶媒に1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイド誘導体、またはプロパンスルトン或いはブタンスルトンを混合比5%以上、50%以下の範囲で含有させて非水電解質二次電池を構成し、上記課題を解決する。

【0009】 非水電解質二次電池の電解液溶媒に上述した物質を添加することにより、電池の自己放電率を低減することができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明者は従来の技術で述べた炭素質材料を用いても、高容量で、且つ自己放電率の低い非水電解質二次電池の作製が可能であることを、電解液用溶媒を鋭意検討することにより見いだした。

## 【0011】 第一の実施の形態例

まず、第一の実施の形態例として、電解液用溶媒に1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイド誘導体と混合可能な有機溶剤を用いた非水電解質二次電池について説明する。

【0012】 負極活物質として炭素質材料を用いた非水電解質二次電池において、その炭素質材料として原材料を所定の温度、雰囲気にて焼結、または焼成後粉碎した炭素粉体を使用する。

【0013】 前記炭素質材料の原料として石油ピッチ、バインダーピッチ、高分子樹脂、グリーンコークス等、また、完全に炭素化した黒鉛、熱分解炭素類、コークス類(石炭コークス、ピッチコークス、石油コークス等)、カーボンブラック(アセチレンブラック等)、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体(有機高分子材料を不活性ガス気流中、或いは真空中で500℃以上の適当な温度で焼成したもの)、炭素繊維等と樹脂分を含んだピッチ類や、焼結性の高い樹脂、例えばフラン樹脂、ジビニルベンゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等を使用し、混合体を作成した後、焼成体を作成

し、粉碎等の粒度調整後、使用することができる。また、リチウム複合酸化物等のリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を用いることも可能である。

【0014】一方、正極には $Li_xMO_2$ を含んだ活物質を使用する。ここでMは一種以上の変移金属、好ましくはCo、Ni、Feの中の一つをあらわし、また、 $x$ は0.05以上、1.10以下である。かかる活物質としては $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_yCo_{(1-y)}O_2$ （但し、 $0 < y < 1$ ）で表される複合酸化物が挙げられる。また、 $LiMn_2O_4$ を用いることも可能である。

【0015】前記複合酸化物は例えばリチウム、コバルト、ニッケル等の炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られる。尚、出発原料は炭酸塩に限定することなく、水酸化物、酸化物からも同様に合成が可能である。

【0016】電解液用溶媒も、本実施例の1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイド誘導体を用いる場合は、これと混合が可能な有機溶剤であれば使用できる。この混合溶媒に電解質を溶解し電解質として使用する。従って有機溶剤としては例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピランおよびその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類や、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上を混合して使用する。また、電解質として、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、6フッ化燐酸リチウム、塩化アルミニウム酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、イミド系塩等が使用できる。

【0017】尚、1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイド誘導体の化学式は図2に示すものであり、同図においてR1、R2、R3はH、 $CH_3$ 、 $OCH_3$ 等の官能基を表す。また、1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイドの化学式を図3に示す。

【0018】まず、正極ペレットを以下のように作成した。正極化合物は、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、 $900^\circ\text{C}$ の空气中で5時間焼成することにより $LiCoO_2$ を得た。この $LiCoO_2$ を粉碎することによって平均粒径 $10\mu\text{m}$ の粉体を得た。つぎに、この $LiCoO_2$ を91重量部、導電剤としてグラファイトを6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部の割合で混合し、これにN-メチルピロリドン分散剤として加えて、ペーストを作成した。その後、このペーストを乾燥し、加圧成形して体積密度 $d$ が $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、直径が $15.5\text{mm}$ の正極

ペレットを得た。

【0019】つぎに負極を以下のように作成した。炭素材料はピッチコークスを使用し、粉碎して平均粒子を $30\mu\text{m}$ としたものを、窒素中、 $1000^\circ\text{C}$ にて処理し、不純物を除去した。この炭素材料を90重量部と結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合で混合し、これにN-メチルピロリドン分散剤として加えて、ペーストを作成した。その後、このペーストを乾燥し、直径が $16.0\text{mm}$ の負極ペレットを得た。

【0020】上述した正極ペレットと負極ペレットを用いた二次電池の構成例を図1に示す。前記二次電池は負極カップ1、前記負極活物質による負極ペレット2、ポリプロピレン製の薄膜のセパレータ3、前述した正極ペレット4、ガスケット5、および正極缶6で構成される。正極ペレット4、セパレータ3、負極ペレット2からなる順で積層し、電解液を注入し、かしめて、CR2025型と同一形状の直径が $20\text{mm}$ 、厚みが $2.5\text{mm}$ のリチウムイオンコイン型電池10を作成した。

#### 【0021】実施例1

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイドと、ジエチルカーボネイト（DEC）の混合比50：50の混合液に $LiPF_6$ を1モル／リットル溶解したものをを用いた。

#### 【0022】実施例2

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、1-クロロ-1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイドと、ジエチルカーボネイトの混合比50：50の混合液に $LiPF_6$ を1モル／リットル溶解したものをを用いた。

#### 【0023】実施例3

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、2-メトキシ-1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイドと、ジエチルカーボネイトの混合比50：50の混合液に $LiPF_6$ を1モル／リットル溶解したものをを用いた。

#### 【0024】実施例4

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、4-メチル-1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイドと、ジエチルカーボネイトの混合比50：50の混合液に $LiPF_6$ を1モル／リットル溶解したものをを用いた。

#### 【0025】実施例5

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、2, 4-ジメチル-1, 3, 2-ジオキサフォスホラン-2-オキサイドと、ジエチルカーボネイトの混合比50：50の混合液に $LiPF_6$ を1モル／リットル溶解したものをを用いた。

#### 【0026】実施例6

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、

(4)

特開平10-50342

2-メチル-1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドと、ジエチルカーボネートの混合比50:50の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを用いた。

## 【0027】比較例1

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、炭酸エチレン(EC)とジエチルカーボネートの混合比50:50の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを用いた。

【0028】上述した実施例1～6と比較例1の非水電解質二次電池について、充電電流1mA、終止電圧4.2Vまでの定電流充電を行い、つぎに、放電電流3mA、終止電圧2.5Vまでの定電流放電を行い、充放電のテストを行った。充電状態にて60℃、20日間保存後の容量、保存後の回復容量を測定し、その結果を表1に示す。

## 【0029】

【表1】

|      | 1,3,2-ジオキサフォス<br>-2-オキサイド誘導体名        | 初期容量<br>mAh | 保存後容量<br>mAh | 保存後回復容量<br>mAh |
|------|--------------------------------------|-------------|--------------|----------------|
| 実施例1 | 1,3,2-ジオキサフォス<br>-2-オキサイド            | 60          | 49           | 56             |
| 実施例2 | 1-クロロ-1,3,2-ジオキサ<br>フォスラン-2-オキサイド    | 60          | 48           | 56             |
| 実施例3 | 2-メチル-1,3,2-ジオキサ<br>フォスラン-2-オキサイド    | 60          | 51           | 57             |
| 実施例4 | 4-メチル-1,3,2-ジオキサ<br>フォスラン-2-オキサイド    | 60          | 49           | 57             |
| 実施例5 | 2,4-ジメチル-1,3,2-ジオキサ<br>フォスラン-2-オキサイド | 60          | 47           | 56             |
| 実施例6 | 2-メチル-1,3,2-ジオキサ<br>フォスラン-2-オキサイド    | 60          | 49           | 57             |
| 比較例1 | なし                                   | 60          | 40           | 52             |

【0030】表1より、本実施例は保存後の容量、保存後の回復容量が優れていることが分かる。

## 【0031】実施例7

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドとジエチルカーボネートの混合液を用い、その1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドの配合比率を1%としたものである。

## 【0032】実施例8

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドとジエチルカーボネートの混合液を用い、その1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドの配合比率を5%としたものである。

## 【0033】実施例9

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドとジエチルカーボネートの混合液を用い、その1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドの配合比率を20%としたものである。

## 【0034】実施例10

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、

1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドとジエチルカーボネートの混合液を用い、その1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドの配合比率を40%としたものである。

## 【0035】実施例11

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドとジエチルカーボネートの混合液を用い、その1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドの配合比率を60%としたものである。

## 【0036】実施例12

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドのみを用いたものである。

【0037】上述した実施例7～12の非水電解質二次電池について、充電電流1mA、終止電圧4.2Vまでの定電流充電を行い、つぎに、放電電流3mA、終止電圧2.5Vまでの定電流放電を行い、充放電のテストを行った。充電状態にて60℃、20日間保存後の容量、保存後の回復容量を測定し、その結果を表2に示す。

## 【0038】

【表2】

|       | 1,3,2-ジオキサフォス<br>-2-オキサイド誘導体名<br>配合比率 % | 初期容量<br>mAh | 保存後容量<br>mAh | 保存後回復容量<br>mAh |
|-------|---|-------------|--------------|----------------|
| 実施例7  | 1                                       | 60          | 45           | 53             |
| 実施例8  | 5                                       | 60          | 48           | 55             |
| 実施例9  | 20                                      | 60          | 50           | 56             |
| 実施例10 | 40                                      | 60          | 49           | 57             |
| 実施例11 | 50                                      | 60          | 49           | 56             |
| 実施例12 | 60                                      | 55          | 45           | 50             |
| 実施例12 | 100                                     | 45          | 35           | 39             |

【0039】表2より、1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイド誘導体の配合比率は1%以上、50%以下が望ましく、更には5%以上、50%以下が望ましい。一方、60%以上になると、粘度が増大し、容量が低下するために好ましくない。保存後の容量、保存後の回復容量が増加し、自己放電率が低減する要因として、リチウム塩として使用しているLiPF<sub>6</sub>の分解を1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドが存在することで抑制されるためと思われる。

【0040】本実施例としては1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドの一部の誘導体を示したが、他の誘導体を用いてもよい。また、混合溶媒としてジエチルカーボネイトを用いたが、他の炭酸エステルであるジメチルカーボネイト、ジプロピルカーボネイト、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等も使用できる。また、カーボンとしては1種類の炭素質材料を用いたが、他の炭素質材料を用いてもよいことは論を待たない。

【0041】尚、本実施例でコイン型非水電解質二次電池を作成して、本発明を検証したが、角形の電池、或いは渦巻き状の電極形態を有する電池等、他の形状の電池に用いてもよいことは当然である。

【0042】第二の実施の形態例

つぎに第二の実施の形態例として、電解液用溶媒にプロパンスルトン、またはブタンスルトンを用いた非水電解質二次電池について説明する。尚、第二の実施の形態例は上述した第一の実施の形態例とは電解液用溶媒として、1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイド誘導体に替わって、プロパンスルトン、またはブタンスルトンを用いたことにおいて異なるものであって、使用する負極活物質、正極活物質、或いは作成する電池の構成は第一の実施の形態例において説明したことであり、これらのここでの説明は省略する。

【0043】有機溶剤としては従来から知られたものがいずれも使用できる。例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ピランおよびその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエー

テル類や、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上にスルトンを混合して使用する。また、電解質として、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用できる。

【0044】実施例13

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、プロパンスルトンとジエチルカーボネイトの混合比50:50の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを用いた。

【0045】実施例14

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、プロパンスルトンとジエチルカーボネイトの混合比40:60の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを用いた。

【0046】実施例15

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、プロパンスルトンとジエチルカーボネイトの混合比30:70の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを用いた。

【0047】実施例16

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、プロパンスルトンとジエチルカーボネイトの混合比20:80の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを用いた。

【0048】実施例17

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、プロパンスルトンとジエチルカーボネイトの混合比10:90の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを用いた。

【0049】実施例18

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、プロパンスルトンとジエチルカーボネイトの混合比5:95の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを用いた。

## 【0050】実施例19

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、プロパンスルトンとジエチルカーボネートの混合比1:99の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものをを用いた。

## 【0051】実施例20

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、ブタンスルトンとジエチルカーボネートの混合比50:50の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものをを用いた。

## 【0052】比較例2

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、炭酸エチレンとジエチルカーボネートの混合比50:50の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものをを用いた。

## 【0053】比較例3

前記リチウムイオンコイン型電池10の電解液として、プロパンスルトンとジエチルカーボネートの混合比60:40の混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものをを用いた。

【0054】上述した実施例13~20、および比較例2、3の非水電解質二次電池について、充電電流1mA、終止電圧4.2Vまでの定電流充電を行い、つぎに、放電電流3mA、終止電圧2.5Vまでの定電流放電を行い、充放電のテストを行った。充電状態にて60℃、20日間保存後の容量、保存後の回復容量を測定し、その結果を表3および表4に示した。

## 【0055】

【表3】

|       | プロパン<br>スルトン<br>配合量% | EC<br>配合量<br>% | DEC<br>配合量<br>% | 初期容量<br>mAh | 保存後容量<br>mAh | 保存後<br>回復容量<br>mAh |
|-------|----------------------|----------------|-----------------|-------------|--------------|--------------------|
| 実施例13 | 50                   | 0              | 50              | 60          | 47           | 56                 |
| 実施例14 | 40                   | 0              | 60              | 60          | 45           | 57                 |
| 実施例15 | 30                   | 0              | 70              | 60          | 45           | 57                 |
| 実施例16 | 20                   | 0              | 80              | 60          | 44           | 57                 |
| 実施例17 | 10                   | 0              | 90              | 60          | 44           | 56                 |
| 実施例18 | 5                    | 0              | 95              | 60          | 44           | 56                 |
| 実施例19 | 1                    | 0              | 99              | 60          | 41           | 54                 |
| 比較例2  | 0                    | 50             | 50              | 60          | 40           | 52                 |
| 比較例3  | 60                   | 0              | 40              | 55          | 45           | 50                 |

## 【0056】

【表4】

|       | ブタン<br>スルトン<br>配合量% | EC<br>配合量<br>% | DEC<br>配合量<br>% | 初期容量<br>mAh | 保存後容量<br>mAh | 保存後<br>回復容量<br>mAh |
|-------|---------------------|----------------|-----------------|-------------|--------------|--------------------|
| 実施例20 | 50                  | 0              | 50              | 60          | 44           | 56                 |

【0057】上記テストの結果、本実施例は保存後の容量が優れていることが分かる。配合比率はスルトン配合量が1%以上、50%以下が望ましく、更には5%以上、50%以下が望ましい。また、スルトンの誘導体を使用することも可能であり、メチル化、メトキシ化したスルトンも使用可能である。また、カーボンとしては1種類の炭素質材料を用いたが、他の炭素質材料を用いてもよいことは論を待たない。

【0058】尚、本実施例でコイン型非水電解質二次電池を作成して、本発明を検証したが、角形の電池、或いは渦巻き状の電極形態を有する電池等、他の形状の電池に用いてもよいことは当然である。

## 【0059】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、電解液として1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オ

キサイド、プロパンスルトン、ブタンスルトンを加えることにより、保存後の容量、保存後の回復容量が増加し、自己放電率の小さな非水電解質二次電池を形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による非水電解質二次電池の側面断面図である。

【図2】 本発明に用いる1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイド誘導体の化学式である。

【図3】 本発明に用いる1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイドの化学式である。

## 【符号の説明】

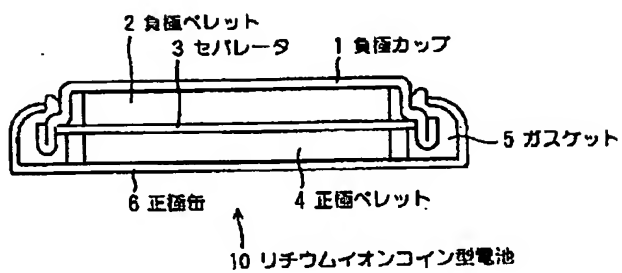
1…負極カップ、2…負極ペレット、3…セパレータ、4…正極ペレット  
5…ガスケット、6…正極缶、10…リチウムイオンコ

(7)

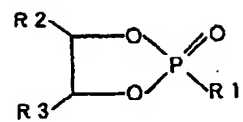
特開平10-50342

イン型電池

【図1】



【図2】



【図3】

